

05.10.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

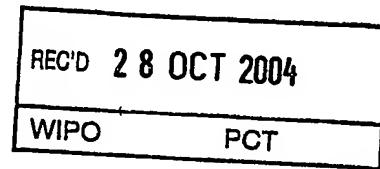
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-360774  
[ST. 10/C]: [JP2003-360774]

出願人  
Applicant(s): 和光純薬工業株式会社

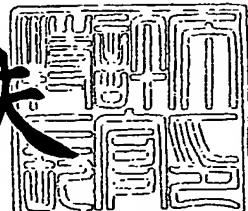


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



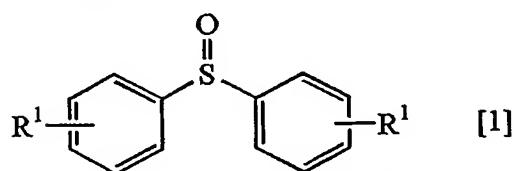
出証番号 出証特2004-3051809

【書類名】 特許願  
【整理番号】 F-1552  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業株式会社 化成品研究所内  
【氏名】 角野 元重  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業株式会社 化成品研究所内  
【氏名】 深沢 和仁  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業株式会社 化成品研究所内  
【氏名】 今關 重明  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場 1633 和光純薬工業株式会社 東京工場内  
【氏名】 渡辺 哲也  
【特許出願人】  
【識別番号】 000252300  
【氏名又は名称】 和光純薬工業株式会社  
【代表者】 池添 太  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 006035  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

一般式 [1]



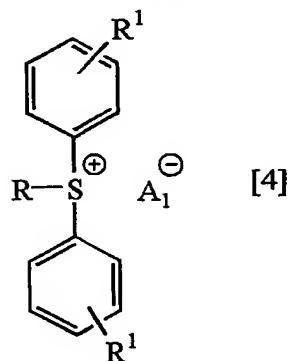
(式中、2つのR<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。)で示されるジアリールスルホキシドと一般式 [2]

RMgX [2]

(式中、Rは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有してもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式 [1] に於けるR<sup>1</sup>で示される置換基とは異なるものであり、Xはハロゲン原子を表す。)で示されるアリールグリニヤール試薬とを、当該ジアリールスルホキシドに対して3~7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式 [3]

HA<sub>1</sub> [3]

(式中、A<sub>1</sub>は強酸残基を表す。)で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式 [4]



(式中、R、R<sup>1</sup>及びA<sub>1</sub>は前記に同じ。)で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法。

## 【請求項2】

酸素に対して親和性の高い活性化剤が、ハロゲノトリオルガノシラン、請求項1に記載の製造法。

## 【請求項3】

酸素に対して親和性の高い活性化剤が、ハロゲノトリアルキルシランである、請求項1に記載の製造法。

## 【請求項4】

酸素に対して親和性の高い活性化剤が、クロロトリメチルシランである、請求項1に記載の製造法。

## 【請求項5】

酸素に対して親和性の高い活性化剤の使用量が、一般式 [2] で示されるアリールグリニヤール試薬に対して1.2~3当量である、請求項1に記載の製造法。

## 【請求項6】

A<sub>1</sub>で示される強酸残基が、一般式 [5]

HX<sub>1</sub> [5]

(式中、X<sub>1</sub>はハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化水素酸、一般式 [6]

R<sup>2</sup>-SO<sub>3</sub>H [6]

(式中、R<sup>2</sup>は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基若しくはアラルキル基又はカンファー基を表す。)で示されるスルホン酸又は一般式 [7]

HM<sub>1</sub>F<sub>n</sub> [7]

(式中、M<sub>1</sub>は半金属原子を表し、nは4又は6である。)で示される無機強酸由来のアニオンである、請求項1に記載の製造法。

【請求項7】

X<sub>1</sub>が塩素原子又は臭素原子である、請求項6に記載の製造法。

【請求項8】

M<sub>1</sub>で示される半金属原子が、ホウ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子である、請求項6に記載の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】トリアリールスルホニウム塩の製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト用酸発生剤或いは光カチオン性重合開始剤として有用な、カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみ構造が異なるトリアリールスルホニウム塩の新規製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

トリアリールスルホニウム塩は、半導体製造分野のフォトリソグラフィー工程に於いて光酸発生剤として広く用いられている。

【0003】

これらのトリアリールスルホニウム塩は、トリアリールスルホニウム ハライド（例えばクロライド、プロマイド等。）を中間体として様々なカウンターアニオンへ容易に交換可能である。

【0004】

トリアリールスルホニウム プロマイドの合成法としては、例えば(1)ジアリールスルホキシドとGrignard試薬とを反応させる方法（例えば非特許文献1、非特許文献2等参照。）、(2)ジアリールスルホキシドと芳香族炭化水素を塩化アルミニウムの存在下で縮合反応させる方法（例えば非特許文献3参照。）、(3)ジアリールジクロロスルフイドと芳香族炭化水素とを塩化アルミニウムの存在下で反応させる方法（例えば非特許文献4参照。）、(4)ジアリールスルフイドとジアリールヨードニウム塩を反応させる方法（例えば非特許文献5参照。）等が知られている。

【0005】

しかし、これらの方法は、例えば高温下での過酷な条件（例えば加熱還流操作、溶融反応等。）を必要とする、亜硫酸ガスを発生する、大量のアルミニウム廃液を排出する等の問題点を有している。

【0006】

そこで、ジアリールスルホキシドとアリールグリニヤール試薬とを、アルキル化剤としてトリエチルオキソニウム テトラフルオロボレート ( $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ ) を共存させることにより、穏和な条件下で反応させる方法（例えば非特許文献6参照。）が提案されている。しかし、この方法で使用される  $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$  は高価であるばかりか不安定な化合物であり、また人体に有害であるため操作及び取扱いが困難である等の問題点を有している。また、この方法により目的のトリアリールスルホニウム塩を合成する際に、副生成物としてカチオン部の異なる構造を有するスルホニウム塩を含むか否かについては何ら開示されていない。

【0007】

この問題を解決するために、 $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$  の代わりに、活性化剤としてクロロトリメチルシラン (TMSCl) を共存させてトリアリールスルホニウム塩を合成する方法（例えば特許文献1参照。）が提案されている。しかし、この方法はカチオン部の3つの芳香環が同一であるスルホニウム塩の合成法としては好ましいものであるが、ジアリールスルホキシド（2つのアリール基は同じ構造を有する。）に、当該ジアリールスルホキシドのアリール基とは構造の異なるアリール基を導入する方法として利用した場合、これにより得られるスルホニウム塩の3つの芳香環の組合せとは異なる芳香環の組合せからなる2種類の副生成物が生成するという問題点を有している。

【0008】

特に、トリアリールスルホニウム塩をレジスト用酸発生剤として用いる場合には、副生成物の共存は、例えばパターン形成、感度等に影響を及ぼすため好ましくなく、しかも、これを改良するのは難しいという問題点を有している。

【0009】

このような状況下、トリアリールスルホニウム塩の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみ異なる構造を有するトリアリールスルホニウム塩を副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法の開発が望まれている現状にある。

## 【0010】

【特許文献1】特許第3163615号公報

【非特許文献1】B.S.Wildi, S.W.Taylor and H.A.Portratz, Journal of the American Chemical Society, Vol.73, p.1965(1951)

【非特許文献2】J.L.Dektar and N.P.Hacker, Journal of the American Chemical Society, Vol.112, No.16, p.6004(1990)

【非特許文献3】G.H.Wiegand and W.E.McEwen, The Journal of Organic chemistry, Vol.33, No.7, p.2671(1968)

【非特許文献4】G.Dougherty and P.D.Hammond, Journal of the American Chemical Society, Vol.61, p.80(1939)

【非特許文献5】J.V.Crivello and J.H.W.Lam, The Journal of Organic Chemistry, Vol.43, No.15, p.3055(1978)

【非特許文献6】Kenneth K.Andersen and Nicholas E.Papanikolaou, Tetrahedron Letters, No.45, p.5445(1966)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

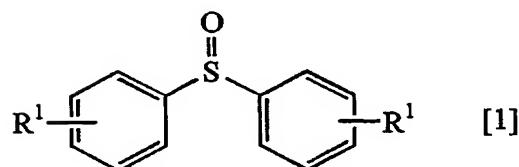
本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみが構造の異なるトリアリールスルホニウム塩（以下、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩と略記する。）を、副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、一般式[1]

## 【0013】



## 【0014】

（式中、2つのR<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。）で示されるジアリールスルホキシドと一般式[2]

## 【0015】

RMgX [2]

## 【0016】

（式中、Rは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有してもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式[1]に於けるR<sup>1</sup>とは異なるものであり、Xはハロゲン原子を表す。）で示されるアリールグリニヤール試薬とを、当該ジアリールスルホキシドに対して3～7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式[3]

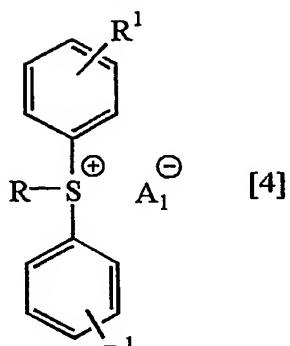
## 【0017】

HA<sub>1</sub> [3]

## 【0018】

(式中、 $A_1$  は強酸残基を表す。) で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式 [4]

## 【0019】



## 【0020】

(式中、R、 $R^1$  及び $A_1$  は前記に同じ。) で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法、の発明である。

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、酸素原子に対して親和性の強い活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件（例えば加熱還流操作、溶融反応等。）を必要とする、亜硫酸ガスを発生する、大量のアルミニウム廃液を排出する、カチオン部の3つの芳香環が同一のスルホニウム塩しか合成できない、不純物として副生成物を含有する等の問題点を有することなく、効率よく高収率で目的とするスルホニウム塩を製造し得る。このような効果は、本発明に於いて使用される酸素原子に対して親和性の高い活性化剤の使用量を大幅に増加されることにより生じたものであり、全く予測し得ないことであった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

一般式 [1] に於いて、 $R^1$  で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

## 【0023】

$R^1$  で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常、炭素数1～12、好ましくは1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基等が挙げられる。

## 【0024】

$R^1$  で示されるハロ低級アルキル基としては、アルキル基の水素原子の一部又は全部が

ハロゲン化（例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等。）されたものが挙げられ、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1～4、好ましくは1～2のものが挙げられ、具体的には、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基等が挙げられる。

#### 【0025】

$R^1$ で示されるアルコキシ基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1～8、好ましくは1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、sec-ヘキシルオキシ基、tert-ヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、sec-ヘプチルオキシ基、tert-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオオクチルオキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等が挙げられる。

#### 【0026】

$R^1$ で示されるアシリル基としては、通常炭素数1～16のカルボン酸由来のものが挙げられ、具体的には、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイyl基、シクロヘキシカルボニル基等の脂肪族カルボン酸由来のもの、例えばベンゾイル基、ナフトイル基、トルオイル基等の芳香族カルボン酸由来のもの等が挙げられる。

#### 【0027】

一般式[2]に於いて、 $R$ で示される、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数6～14、好ましくは6～10のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

#### 【0028】

$R$ で示されるハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有するアリール基の置換基として挙げられる、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基及びアルコキシ基としては、一般式[1]に於ける $R^1$ で示されるこれらの置換基の例示と同様のものが挙げられる。

#### 【0029】

$R$ で示されるハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有するアリール基の置換基として挙げられるアルキルチオ基としては、上記 $R$ で示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基として挙げられるアルコキシ基の酸素原子が硫黄原子で置換されたものが挙げられ、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1～8、好ましくは1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、sec-

ペンチルチオ基、tert-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、2-メチルブチルチオ基、1-エチルプロピルチオ基、n-ヘキシルチオ基、イソヘキシルチオ基、sec-ヘキシルチオ基、tert-ヘキシルチオ基、ネオヘキシルチオ基、2-メチルペンチルチオ基、3-メチルペンチルチオ基、1,2-ジメチルブチルチオ基、2,2-ジメチルブチルチオ基、1-エチルブチルチオ基、2-エチルブチルチオ基、n-ヘプチルチオ基、イソヘプチルチオ基、sec-ヘプチルチオ基、tert-ヘプチルチオ基、ネオヘプチルチオ基、n-オクチルチオ基、イソオクチルチオ基、sec-オクチルチオ基、tert-オクチルチオ基、ネオオクチルチオ基、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘプチルチオ基、シクロオクチルチオ基等が挙げられる。

## 【0030】

Rで示されるハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有するアリール基の置換基として挙げられるN-アルキルカルバモイル基としては、カルバモイル基の水素原子の一部が、炭素数1～6の低級アルキル基で置換されたものが挙げられ、具体的には、例えばN-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-n-プロピルカルバモイル基、N-イソプロピルカルバモイル基、N-n-ブチルカルバモイル基、N-イソブチルカルバモイル基、N-tert-ブチルカルバモイル基、N-n-ペンチルカルバモイル基、N-イソペニチルカルバモイル基、N-tert-ペンチルカルバモイル基、N-n-ヘキシルカルバモイル基、N-イソヘキシルカルバモイル基、N-tert-ヘキシルカルバモイル基等が挙げられる。

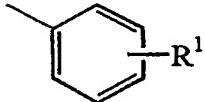
## 【0031】

Xで示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えばフッ素原子、塩素原子が好ましく、就中、フッ素原子がより好ましい。

## 【0032】

尚、一般式〔1〕に於けるR<sup>1</sup>で示される置換基と一般式〔2〕に於けるRで示される置換基を有していてもよいアリール基の置換基は異なるものである。また、一般式〔1〕の部分構造である

## 【0033】



## 【0034】

と一般式〔2〕に於けるRのどちらか一方がフェニル基であってもよい。

## 【0035】

一般式〔3〕に於いて、A<sub>1</sub>で示される強酸残基としては、一般式〔5〕

## 【0036】

HX<sub>1</sub> [5]

## 【0037】

(式中、X<sub>1</sub>はハロゲン原子を表す。)で示されるハロゲン化水素酸由来のもの、一般式〔6〕

## 【0038】

R<sup>2</sup>-SO<sub>3</sub>H [6]

## 【0039】

(式中、R<sup>2</sup>は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基若しくはアラルキル基又はカンファー基を表す。)で示されるスルホン酸由来のもの、一般式〔7〕

## 【0040】

HM<sub>1</sub>Fn [7]

## 【0041】

(式中、M<sub>1</sub>は半金属原子を表し、nは4又は6である。)で示される無機強酸由来のもの等が挙げられる。

## 【0042】

一般式[5]に於いて、X<sub>1</sub>で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えば塩素原子、臭素原子が好ましく、就中、臭素原子がより好ましい。

## 【0043】

一般式[6]に於いて、R<sup>2</sup>で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1～29、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～8のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、n-トリデシル基、イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、n-ノナデシル基、イソノナデシル基、sec-ノナデシル基、tert-ノナデシル基、ネオノナデシル基、n-イコシル基、イソイコシル基、sec-イコシル基、tert-イコシル基、ネオイコシル基、n-ヘンイコシル基、イソヘンイコシル基、sec-ヘンイコシル基、tert-ヘンイコシル基、ネオイコシル基、n-ドコシル基、イソドコシル基、sec-ドコシル基、tert-ドコシル基、ネオドコシル基、n-トリコシル基、イソトリコシル基、sec-トリコシル基、tert-トリコシル基、ネオトリコシル基、n-テトラコシル基、イソテトラコシル基、sec-テトラコシル基、tert-テトラコシル基、ネオテトラコシル基、n-ペンタコシル基、イソペンタコシル基、sec-ペンタコシル基、tert-ペンタコシル基、ネオペンタコシル基、n-ヘキサコシル基、イソヘキサコシル基、sec-ヘキサコシル基、tert-ヘキサコシル基、ネオヘキサコシル基、n-ヘプタコシル基、イソヘプタコシル基、sec-ヘプタコシル基、tert-ヘプタコシル基、ネオヘプタコシル基、n-オクタコシル基、イソオクタコシル基、sec-オクタコシル基、tert-オクタコシル基、ネオオクタコシル基、n-ノナコシル基、イソノナコシル基、sec-ノナコシル基、tert-ノナコシル基、ネオノナコシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペニチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、シクロイコシル基、シクロヘンイコシル基、シクロドコシル基、シクロトリコシル基、シクロテトラコシル基、シクロペンタコシル基、シクロヘキサコシル基、シクロヘプタコシル基、シクロオクタコシル基等が挙げられる。

## 【0044】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数6～16、好ましくは炭素数6～14のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

## 【0045】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアラルキル基のアラルキル基としては、通常炭素数7～15、好ましくは炭素数7～10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1-メチル-3-フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等が挙げられる。

## 【0046】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有する、アルキル基、アリール基及びアラルキル基とは、上記アルキル基、アリール基及びアラルキル基中の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。）で置換されたものである。

## 【0047】

具体的には、アルキル基に於いては、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたもの又は通常1～30個、好ましくは1～16個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

## 【0048】

アリール基に於いては、その環中の1～5個、好ましくは3～5個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも、その環中の全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

## 【0049】

アラルキル基に於いては、そのアルキル基部分の水素原子及び／又はアリール基部分の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、アルキル基部分については全部又は一部の水素原子が置換されたものが含まれ、アリール基部分についてはその環中の1～5個、好ましくは5個の水素原子が置換されたものが挙げられる。

## 【0050】

$R^2$  で示される、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子以外に更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～4の低級アルキル基、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリブロモエチル基、トリヨードエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロブロピル基、ヘプタクロロブロピル基、ヘプタブロモブロピル基、ヘプタヨードブロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基等の炭素数1～4のハロ低級アルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、イソブロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～4の低級アルコキシ基等が挙げられる。

## 【0051】

一般式 [7] に於いて、 $M_1$  で示される半金属原子としては、例えばホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が挙げられ、中でも、例えばホウ素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子等が好ましく、就中、例えばホウ素原子、リン原子等がより好ましい。

## 【0052】

本発明に使用される、酸素に対して親和性の高い活性化剤としては、例えばハロゲノトリオルガノシラン、トリオルガノホスフィン、トリオルガノホスフェート等が挙げられ、より具体的には、例えばクロロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、クロロジメチルシクロヘキシルシラン、クロロイソプロピルジメチルシラン、クロロジメチル-tert-ブチルシラン、クロロジメチル2-(2,3-ジメチル)ブチルシラン、クロロトリイソプロピルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、プロモトリメチルシラン等のハロゲノトリオルガノシラン類、例えばトリフェニルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリn-ヘキシルホスフィン、トリn-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニル-n-プロピルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-メチルフェニル)等のトリオルガノホスフィン類、例えばトリ-n-メチルホスフェート、トリ-n-エチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリ-n-アミルホスフェート、トリ-n-オクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート等のトリオルガノホスフェート類が挙げられ、中でも、ハロゲノトリアルキルシランが好ましく、就中、クロロトリメチルシランがより好ましい。

### 【0053】

一般式[1]で示されるジアリールスルホキシドの好ましい具体例としては、例えばジフェニルスルホキシド、ビス(4-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(2-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(2-メトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホキシド、ビス(4-フルオロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ジナフチルスルホキシド、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。

### 【0054】

一般式[2]で示されるアリールグリニヤール試薬の好ましい具体例としては、例えば臭化フェニルマグネシウム、臭化4-メチルフェニルマグネシウム、臭化3-メチルフェニルマグネシウム、臭化2-メチルフェニルマグネシウム、臭化4-tert-ブチルフェニルマグネシウム、臭化4-シクロヘキシルフェニルマグネシウム、臭化4-メトキシフェニルマグネシウム、臭化3-メトキシフェニルマグネシウム、臭化4-n-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化2-n-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化4-tert-ブトキシフェニルマグネシウム、臭化4-シクロヘキシルオキシフェニルマグネシウム、臭化4-メチルチオフェニルマグネシウム、臭化2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウム、臭化3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルマグネシウム、臭化4-フルオロフェニルマグネシウム、臭化4-クロロフェニルマグネシウム、臭化4-トリフルオロメチルフェニルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、塩化フェニルマグネシウム、塩化4-メチルフェニルマグネシウム、塩化3-メチルフェニルマグネシウム、塩化2-メチルフェニルマグネシウム、塩化4-tert-ブチルフェニルマグネシウム、塩化4-シクロヘキシルフェニルマグネシウム、塩化4-メトキシフェニルマグネシウム、塩化3-メトキシフェニルマグネシウム、塩化4-n-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化2-n-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化4-tert-ブトキシフェニルマグネシウム、塩化4-シクロヘキシルオキシフェニルマグネシウム、塩化4-メチルチオフェニルマグネシウム、塩化2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウム、塩化3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルマグネシウム、塩化4-フルオロフェニルマグネシウム、塩化4-クロロフェニルマグネシウム、塩化4-トリフルオロメチルフェニルマグネシウム、塩化ナフチルマグネシウム等が挙げられる。

### 【0055】

一般式[5]で示されるハロゲン化水素酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、これらの塩（例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、銀塩、セシウム塩等。）等が挙げられ、

中でも、例えば塩化水素酸、臭化水素酸等が好ましく、就中、臭化水素酸がより好ましい。

### 【0056】

一般式 [6] で示されるスルホン酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばメタノスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペニタデカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸、ヘプタデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、ノナデカンスルホン酸、イコサンスルホン酸、ヘンイコサンスルホン酸、ドコサンスルホン酸、トリコサンスルホン酸、テトラコンサンスルホン酸等のアルキルスルホン酸、例えばフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロメタンスルホン酸、ジクロロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、プロモメタンスルホン酸、ジプロモメタンスルホン酸、トリプロモメタンスルホン酸、ヨードメタンスルホン酸、ジヨードメタンスルホン酸、トリヨードメタンスルホン酸、フルオロエタンスルホン酸、ジフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、ペニタフルオロエタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ジクロロエタンスルホン酸、トリクロロエタンスルホン酸、ペニタクロロエタンスルホン酸、トリプロモエタンスルホン酸、ペニタプロモエタンスルホン酸、トリヨードエタンスルホン酸、ペニタヨードエタンスルホン酸、フルオロプロパンスルホン酸、トリフルオロプロパンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、クロロプロパンスルホン酸、トリクロロプロパンスルホン酸、ヘプタクロロプロパンスルホン酸、プロモプロパンスルホン酸、トリプロモプロパンスルホン酸、ヘプタプロモプロパンスルホン酸、トリヨードプロパンスルホン酸、ヘプタヨードプロパンスルホン酸、トリフルオロブタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロブタンスルホン酸、ノナクロロブタンスルホン酸、トリプロモブタンスルホン酸、ノナプロモブタンスルホン酸、トリヨードブタンスルホン酸、ノナヨードブタンスルホン酸、トリフルオロペンタンスルホン酸、ペーフルオロペンタンスルホン酸、トリクロロペンタンスルホン酸、ペークロロペンタンスルホン酸、トリプロモペンタンスルホン酸、ペーブロモベンタノスルホン酸、トリヨードベンタノスルホン酸、ペーヨードベンタノスルホン酸、トリフルオロヘキサンスルホン酸、ペーフルオロヘキサンスルホン酸、トリクロロヘキサンスルホン酸、ペークロロヘキサンスルホン酸、ペーブロモヘキサンスルホン酸、ペーヨードヘキサンスルホン酸、トリフルオロヘプタンスルホン酸、ペーフルオロヘプタンスルホン酸、トリクロロヘプタンスルホン酸、ペークロロヘプタンスルホン酸、ペーブロモヘプタンスルホン酸、ペーフルオロオクタンスルホン酸、ペーフルオロオクタンスルホン酸、トリクロロオクタンスルホン酸、ペーヨードオクタンスルホン酸、トリフルオロノナンスルホン酸、ペーフルオロノナンスルホン酸、トリクロロノナンスルホン酸、ペークロロノナンスルホン酸、ペーブロモノナンスルホン酸、ペーヨードノナンスルホン酸、トリフルオロデカンスルホン酸、ペーフルオロデカンスルホン酸、トリクロロデカンスルホン酸、ペークロロデカンスルホン酸、ペーブロモデカンスルホン酸、ペーヨードデカンスルホン酸、トリフルオロウンデカンスルホン酸、ペーフルオロウンデカンスルホン酸、トリクロロウンデカンスルホン酸、ペークロロウンデカンスルホン酸、ペーブロモウンデカンスルホン酸、ペーヨードウンデカンスルホン酸、トリフルオロドデカンスルホン酸、ペーフルオロドデカンスルホン酸、トリクロロドデカンスルホン酸、ペークロロドデカンスルホン酸、ペーブロモドデカンスルホン酸、ペーヨードドデカンスルホン酸、トリフルオロトリデカンスルホン酸、ペーフルオロトリデカンスルホン酸、トリクロロトリデカンスルホン酸、ペークロロトリデカンスルホン酸、ペーブロモトリデカンスルホン酸、ペーヨードトリデカンスルホン酸、トリフルオロテトラデカンスルホン酸、ペーフルオロテトラデカンスルホン酸、トリクロロテトラデカンスルホン酸、ペークロロテトラデカンスルホン酸、ペーブロモテトラデカンスルホン酸、ペーヨードテトラデカンスルホン酸、トリフ

ルオロペンタデカンスルホン酸、パーフルオロペンタデカンスルホン酸、トリクロロペンタデカンスルホン酸、パークロロペンタデカンスルホン酸、パーブロモペンタデカンスルホン酸、パーカードペンタデカンスルホン酸、パーフルオロヘキサデカンスルホン酸、パークロロヘキサデカンスルホン酸、パーブロモヘキサデカンスルホン酸、パークロロヘキサデカンスルホン酸、パーフルオロヘプタデカンスルホン酸、パークロロヘプタデカンスルホン酸、パープロモヘプタデカンスルホン酸、パーコードヘプタデカンスルホン酸、パーフルオロオクタデカンスルホン酸、パークロロオクタデカンスルホン酸、パーブロモオクタデカンスルホン酸、パーコードオクタデカンスルホン酸、パーフルオロノナデカンスルホン酸、パークロロノナデカンスルホン酸、パーブロモノナデカンスルホン酸、パーコードノナデカンスルホン酸、パーフルオロイコサンスルホン酸、パークロロイコサンスルホン酸、パーブロモイコサンスルホン酸、パーコードイコサンスルホン酸、パーフルオロヘンイコサンスルホン酸、パークロロヘンイコサンスルホン酸、パーブロモヘンイコサンスルホン酸、パーコードヘンイコサンスルホン酸、パーフルオロドコサンスルホン酸、パークロロドコサンスルホン酸、パーブロモドコサンスルホン酸、パーコードドコサンスルホン酸、パーフルオロトリコサンスルホン酸、パークロロトリコサンスルホン酸、パープロモトリコサンスルホン酸、パーコードトリコサンスルホン酸、パーフルオロテトラコンサンスルホン酸、パーコードテトラコンサンスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、例えばシクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等のシクロアルキルスルホン酸、例えば2-フルオロシクロペンタンスルホン酸、2-クロロシクロペンタンスルホン酸、2-ブロモシクロペンタンスルホン酸、2-ヨードシクロペンタンスルホン酸、3-フルオロシクロペンタンスルホン酸、3-クロロシクロペンタンスルホン酸、3-ブロモシクロペンタンスルホン酸、3-ヨードシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジフルオロシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジブロモシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジヨードシクロペンタンスルホン酸、4-フルオロシクロヘキサンスルホン酸、4-クロロシクロヘキサンスルホン酸、4-ブロモシクロヘキサンスルホン酸、4-ヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジヨードシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリクロロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリヨードシクロヘキサンスルホン酸、テトラフルオロシクロヘキサンスルホン酸、テトラクロロシクロヘキサンスルホン酸、テトラブロモシクロヘキサンスルホン酸、テトラヨードシクロヘキサンスルホン酸等のハロゲン化シクロアルキルスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、ピレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、例えば2-フルオロベンゼンスルホン酸、3-フルオロベンゼンスルホン酸、4-フルオロベンゼンスルホン酸、2-クロロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、2-ブロモベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、4-ブロモベンゼンスルホン酸、2-ヨードベンゼンスルホン酸、4-ヨードベンゼンスルホン酸、2,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,6-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,6-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリフルオロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリブロモベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヨードベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタクロロベンゼンスルホン酸、ペンタブロモベンゼンスルホン酸、ペンタヨードベンゼンスルホン酸、フルオロナフタレンスルホン酸、クロロナフタレンスルホン酸、ブロモナフタレンスルホン酸、ヨードナフタレンスルホン酸、フルオロアントラセンスルホン酸、クロロアントラセンスルホン酸、ブロモアントラセンスルホン酸、ヨードアントラセンスルホン酸等のハロゲン化芳香族ス

ルホン酸、例えばp-トルエンスルホン酸、4-イソプロピルベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(トリメチル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸、例えば2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、2-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、3-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、4-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリブロモメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリブロモメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン酸等のハロゲン化アルキル芳香族スルホン酸、例えばベンジルスルホン酸、フェネチルスルホン酸、フェニルプロピルスルホン酸、フェニルブチルスルホン酸、フェニルペンチルスルホン酸、フェニルヘキシルスルホン酸、フェニルヘプチルスルホン酸、フェニルオクチルスルホン酸、フェニルノニルスルホン酸等の芳香脂肪族スルホン酸、例えば4-フルオロフェニルメチルスルホン酸、4-クロロフェニルメチルスルホン酸、4-ブロモフェニルメチルスルホン酸、4-ヨードフェニルメチルスルホン酸、テトラフルオロフェニルメチルスルホン酸、テトラクロロフェニルメチルスルホン酸、テトラヨードフェニルメチルスルホン酸、4-フルオロフェニルエチルスルホン酸、4-クロロフェニルエチルスルホン酸、4-ブロモフェニルエチルスルホン酸、4-ヨードフェニルエチルスルホン酸、4-フルオロフェニルプロピルスルホン酸、4-クロロフェニルプロピルスルホン酸、4-ブロモフェニルプロピルスルホン酸、4-ヨードフェニルプロピルスルホン酸、4-フルオロフェニルブチルスルホン酸、4-クロロフェニルブチルスルホン酸、4-ブロモフェニルブチルスルホン酸、4-ヨードフェニルブチルスルホン酸等のハロゲン化芳香脂肪族スルホン酸、例えばカンファースルホン酸、アダマンタンカルボン酸等の脂環式スルホン酸、これらの塩（例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、銀塩、セシウム塩等。）等が挙げられる。

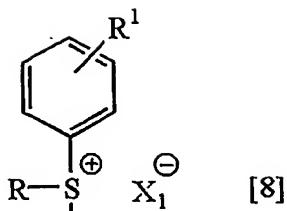
#### 【0057】

一般式 [7] で示される無機強酸又はその塩の好ましい具体例としては、例えばテトラフルオロホウ酸、テトラフルオロアルミニ酸、テトラフルオロ鉄酸、テトラフルオロガリウム酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ素酸、ヘキサフルオロニッケル酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコン酸、これらの塩（例えば銀塩、カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩等。）等が挙げられる。

#### 【0058】

一般式 [4] で示されるトリアリールスルホニウム塩は、より具体的には、例えば一般式 [8]

#### 【0059】

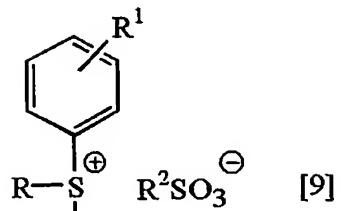


【0060】

(式中、R、R<sup>1</sup> 及びX<sub>1</sub> は前記に同じ。) で示されるもの（ハロゲン塩）、一般式 [9]

】

【0061】

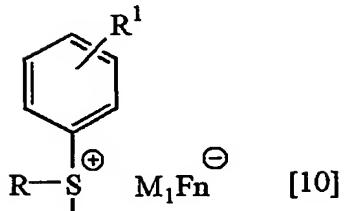


【0062】

(式中、R、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は前記に同じ。) で示されるもの（スルホン酸塩）、一般式 [10]

】

【0063】



【0064】

(式中、R、R<sup>1</sup>、M<sub>1</sub> 及びn は前記に同じ。) で示されるもの（無機強酸塩）等として表される。

【0065】

一般式 [8] で示されるスルホニウム塩（ハロゲン塩）の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-シクロヘキシリフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-t

ert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-メチルチオフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウム プロマイド、1-ナフチルジフェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム プロマイド等が挙げられる。

### 【0066】

一般式 [9] で示されるスルホニウム塩（スルホン酸塩）の好ましい具体例としては、例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム p-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、



[0067]

一般式 [10] で示されるスルホニウム塩（無機強酸塩）の好ましい具体例としては、  
例えば4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-メチルフェニルジ  
フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニ  
ウム ヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサ  
フルオロアルセネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアン  
チモネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-メ  
チルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェ  
ニル]ボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロ

フェニル)ボレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガジフェニルスルホニウム パークロレート、3-メチルフェニルニウム ヘキサフルオロボレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホサフルオロアルセネート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアメチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フロフェニル}ボレート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオート、3-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレガレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、2-メチルフェニホニウム ヘキサフルオロボレート、2-メチルフェニルジフェニルスルキサフルオロアルセネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘアンチモネート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロ2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)オロフェニル}ボレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルレート、2-メチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-tertニルジフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブチルフェニルジスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルホニウム テトラフェニルボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム ルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-tert-ブチルフェニキシルフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、4-シクロヘフェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、4-シクロヘキシルフェニルジスルホニウム ヘキサフルオロホスフエート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-シクロヘキシルフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、4-シクロヘキシルフェニルジルフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-シクロヘキシルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、4-メトキシホニウム パークロレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルサフルオロホスフエート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、4-メトキル|ボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、3-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パークロレート、3-メトキ







ト、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ガレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム パークロレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラフェニルガレート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム テトラキス(ペントフルオロフェニル)ガレート等が挙げられる。

### 【0068】

一般式 [4] で示されるスルホニウム塩は、例えば以下の如く製造し得る。即ち、一般式 [1] で示されるジアリールスルホキシドを、適当な溶媒に溶解させ、これに酸素原子に対して親和性の高い活性化剤（以下、本発明に係る活性化剤と略記する。）を添加し、均一な溶液とする。一方、一般式 [2] で示されるアリールグリニヤール試薬を常法に従って調製し、これに先に調製した当該ジアリールスルホキシド及び本発明に係る活性化剤の均一溶液を-78~50℃で添加した後、0.1~2時間攪拌反応させる。反応終了後、得られた反応液を0~50℃で一般式 [3] で示される強酸又はその塩と反応させることにより、一般式 [4] で示されるトリアリールスルホニウム塩が得られる。

### 【0069】

一般式 [1] で示されるジアリールスルホキシドは、市販品を用いてもよいし、常法（例えばBer., 23, 1844(1890)、J. Chem. Soc. (C), 2424(1969)等参照。）により適宜製造したもの要用いてもよい。

一般式 [2] で示されるアリールグリニヤール試薬は、市販品を用いてもよいし、常法

により適宜製造したものを使用してもよい。

**【0070】**

本発明に係る活性化剤の使用量は、使用する一般式【1】で示されるジアリールスルホキシド、一般式【2】で示されるアリールグリニヤール試薬及び溶媒の種類によつても異なるが、当該ジアリールスルホキシドに対して、下限が順に好ましく、3、4、4.5当量、上限が順に好ましく、7.5、7、6当量であり、また、当該アリールグリニヤール試薬に対して、下限が順に好ましく、1.2、1.6、1.8当量、上限が順に好ましく、3、2.8、2.4当量である。

**【0071】**

一般式【2】で示されるアリールグリニヤール試薬の使用量は、使用する一般式【1】で示されるジアリールスルホキシド及び溶媒の種類によつても異なるが、当該ジアリールスルホキシドに対して、1.0～10当量、好ましくは2.0～5.0当量である。

**【0072】**

使用する反応溶媒としては、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、tert-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、キシリレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらは単独で用いても二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

**【0073】**

また、本発明の方法により得られたトリアリールスルホニウム塩のうち、ハロゲン塩のものは、更に、常法（例えば国際公開第WO 02/092559号公報等参照。）に従つて、これを例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、1.0～5.0倍モルの各種酸を添加し、生じたハロゲン化銀を濾去した後、アルコール類を留去し、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解する。得られた溶液を水洗した後、減圧濃縮すれば、カウンターアニオンであるハロゲン原子が目的とする酸由来のカウンターアニオンへ置換されたトリアリールスルホニウム塩が得られる。

**【0074】**

また、2層系で反応を行う場合は、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒と水との2層系の溶媒にトリアリールスルホニウム塩を溶解し、1.0～5.0倍モルの各種酸又はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を添加し反応させる。反応終了後、得られた反応液を水洗した後減圧濃縮すれば、カウンターアニオンであるハロゲン原子が目的とする酸由来のカウンターアニオンへ置換されたトリアリールスルホニウム塩が得られる。

反応後の後処理は、この分野に於いて通常行われる後処理法に準じて行えばよい。

**【0075】**

本発明のトリアリールスルホニウム塩の製造法は、本発明に係る活性化剤をこれまで用いられてきた量以上に使用することにより、従来法が有していた、例えば高温下での過酷な条件（例えば加熱還流操作、溶融反応等。）を必要とする、亜硫酸ガスを発生する、大量のアルミニウム廃液を排出する、カチオン部の3つの芳香環が同一のスルホニウム塩しか合成できない、不純物として副生成物を含有する等の問題点を有することなく、効率よく高収率で本発明に係るトリアリールスルホニウム塩を製造し得る。

**【0076】**

また、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩は、常法に従つて目的とするアニオン由来の化合物と反応させることにより、目的とするカウンターアニオンに交換されたトリアリールスルホニウム塩を製造し得る。

**【0077】**

更に、本発明の方法により製造されたトリアリールスルホニウム塩は副生成物含量が極めて低いため、これを酸発生剤として使用した場合には、例えば超微細パターンのプロファイルや側壁の荒れを改善することができる、矩形でエッジラフネスの小さい良好なパターンが形成され得る等の効果が期待できる。

### 【0078】

以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

#### 【実施例】

### 【0079】

#### 実施例1. 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム プロマイドの合成

4-プロモトルエンとマグネシウムとを原料とし、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒として常法により調製した4-メチルフェニルグリニヤール試薬 1.32L (1.88mol, 1.42mol/L, 2.5equiv.) にジフェニルスルホキシド 151.71g (0.75mol, 1equiv.) とクロロトリメチルシラン 407.25g (3.75mol, 5equiv.) (TMSC1) とをTHF 0.6Lに溶解させた溶液を-5℃～室温で添加した後、30分間攪拌反応させた。反応終了後、得られた反応液を12%臭化水素酸 1.1Lに注入し、ジクロロメタン 1.8Lで2回抽出した。得られた目的物を洗浄した後、濃縮乾固し、アセトン 1.8Lで結晶化することにより、目的物 203.7gを白色結晶として得た（収率 76%）。物性データを表1に示す。

### 【0080】

#### 実施例2～16. 各種スルホニウム塩の合成

アリールハライドとして実施例1で使用した4-プロモトルエンの代わりに表1～4に示す所定のアリールハライドを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、目的物を得た。その結果を表1～4に示す。

### 【0081】

#### 実施例17～23. 各種スルホニウム塩の合成

アリールハライドとして実施例1で使用した4-プロモトルエンの代わりにプロモベンゼンを、スルホキシドとしてジフェニルスルホキシドの代わりに表5及び6に示す所定のスルホキシドを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、目的物を得た。その結果を表5及び6に示す。

### 【0082】

【表1】

実施例	アリールハイド <sup>*</sup>	目的物	物性データ
1	4-フ'ロモトルエン	4-メチルフェニルジ'フェニルスルホニウム フ'ロマイト <sup>*</sup>	収率: 76%; m.p.: 243.1-243.6°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.84-7.71(12H, m, Ph), 6.73(2H, d, J=8.54Hz, Ph), 2.48(3H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3069, 3045, 2984, 2359, 1591, 1475, 1446, 1309, 1188, 1155, 1066, 995, 808, 763, 686
2	3-フ'ロモトルエン	3-メチルフェニルジ'フェニルスルホニウム フ'ロマイト <sup>*</sup>	収率: 77%; m.p.: 126.7-128°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.87-7.84(4H, m, Ph), 7.82-7.72 (6H, m, Ph), 7.64-7.57 (4H, m, Ph), 2.46(3H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3440, 3079, 3030, 1622, 1599, 1476, 1445, 1317, 1068, 995, 789, 767, 750, 684
3	2-フ'ロモトルエン	2-メチルフェニルジ'フェニルスルホニウム フ'ロマイト <sup>*</sup>	収率: 64%, m.p.: 228.6-228.9°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.86-7.73(10H, m, Ph), 7.68-7.65 (1H, m, Ph), 7.55-7.32 (2H, m, Ph), 7.09(1H, J=8.30Hz, Ph), 2.66(3H, s, CH <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3476, 3404, 3077, 2993, 2338, 1591, 1476, 1446, 1278, 1178, 1159, 1072, 995, 765, 688
4	1-フ'ロモ-4-tert-ブ'チルハイド <sup>*</sup>	4-tert-ブ'チルフェニルジ'フェニルスルホニウム ブ'ロマイド <sup>*</sup>	収率: 79%; m.p.: 232.0-233.2°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.87-7.70(14H, m, Ph), 1.35(9H, s, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3045, 2966, 1587, 1473, 1444, 1396, 1363, 1309, 1194, 1178, 1113, 1072, 995, 852, 823, 763, 688
5	1-フ'ロモ-4-シクロヘキシルハイド <sup>*</sup>	4-シクロヘキシリルフェニルジ'フェニルスルホニウム ブ'ロマイド <sup>*</sup>	収率: 93%; m.p.: 232.0-233.2°C; <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.85-7.54(12H, m, Ph), 7.54-7.51(2H, m, Ph), 2.61(1H, dt, J=6.35Hz, J=2.44Hz, CH), 1.95-1.81(4H, m, CH <sub>2</sub> ), 1.76(1H, dddd, J=1.47Hz, J=2.68Hz, J=8.00Hz, J=13.03Hz, CH), 1.30-1.19(4H, m, CH <sub>2</sub> ), 1.25(1H, dddd, J=3.14Hz, J=7.20Hz, J=8.70Hz, J=25.64Hz, CH <sub>2</sub> ); IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )=3412, 2924, 2851, 2091, 1585, 1475, 1444, 1410, 1327, 1186, 1111, 1068, 1022, 997, 835, 754, 684

【0083】

出証特2004-3051809

【表2】

実施例	アリールハライト	目的物	物性データ
6	1-フロモ-4-メトキシベンゼン	4-メトキシフェニルシラニルスルホニウムプロマイド	収率：91%；m.p.：155.0-156.3°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.89(2H, dd, J=1.95Hz, J=7.08Hz, Ph), 7.80-7.68(10H, m, Ph), 7.23(2H, dd, J=1.95Hz, J=7.08Hz, Ph), 3.92(3H, s, CH <sub>3</sub> O)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3481, 3393, 3080, 2841, 2575, 2019, 1587, 1495, 1475, 1444, 1415, 1311, 1269, 1178, 1116, 1070, 1016, 939, 856, 837, 798, 756, 686
7	1-フロモ-3-メトキシベンゼン	3-メトキシフェニルシラニルスルホニウムプロマイド	収率：77%；m.p.：88.4-89.8°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.89-7.83(4H, m, Ph), 7.80-7.67(6H, m, Ph), 7.63(1H, s, Ph), 7.59(1H, t, J=8.18Hz, Ph), 7.25(1H, d, J=8.18Hz, Ph), 7.21(1H, d, J=8.18Hz, Ph), 3.89(3H, s, CH <sub>3</sub> O)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3466, 3387, 3084, 3032, 3015, 2976, 2839, 1591, 1483, 1444, 1427, 1286, 1250, 1188, 1072, 1032, 997, 875, 785, 761, 684
8	1-フロモ-2-メトキシベンゼン	4-フロキシフェニルシラニルスルホニウムプロマイド	収率：78%；m.p.：130.4-132.5°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.87(2H, d, J=8.79Hz, Ph), 7.80-7.68(10H, m, Ph), 7.19(2H, d, J=9.03Hz, Ph), 4.06(2H, t, J=6.34Hz, OCH <sub>2</sub> ), 1.79(2H, dt, J=6.34Hz, J=21.49, CH <sub>2</sub> ), 1.49(2H, dq, J=7.45Hz, J=21.49Hz, CH <sub>2</sub> ), 0.97(3H, t, J=7.45Hz, CH <sub>3</sub> )；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3483, 3406, 3192, 3080, 3022, 2957, 2874, 2575, 1900, 1767, 1682, 1587, 1475, 1444, 1415, 1309, 1261, 1178, 1120, 1068, 1022, 999, 964, 856, 763, 688
9	1-フロモ-4-tert-エトキシベンゼン	4-tert-フロキシフェニルスルホニウムプロマイド	収率：40%；m.p.：89.4-95.5°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.86-7.81(6H, m, Ph), 7.74-7.28(6H, m, Ph), 7.23(2H, d, J=9.03Hz, Ph), 1.49(9H, s, CH <sub>3</sub> )；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3053, 2972, 2872, 1579, 1491, 1475, 1442, 1396, 1369, 1253, 1163, 1068, 997, 898, 866, 765, 744, 684

【0084】

【表3】

実施例	アリールハライト*	目的物	物性データ
10	1-フロモ-4-メチルオヘンゼン	4-メチルチオフェニルシフェニルスルホニウムフロマイト*	収率: 83%; m.p.: 160.8-161.8°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.86-7.78(6H, m, Ph), 7.76-7.69(6H, m, Ph), 7.48(2H, d, $J$ =8.54Hz, Ph), 2.53(3H, s, $\text{CH}_3\text{S}$ ); IR(KBr)(cm $^{-1}$ )= 3447, 3045, 2990, 2943, 1566, 1547, 1475, 1441, 1402, 1313, 1201, 1178, 1099, 1062, 997, 825, 804, 761, 748, 682
11	1-フロモ-2,4,6-トリメチルヘンゼン	2,4,6-トリメチルフェニルシフェニルスルホニウムフロマイト*	収率: 23%; m.p.: 202.0-202.6°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.80-7.76(6H, m, Ph), 7.70-7.68(4H, m, Ph), 7.23(2H, s, Ph), 2.43(3H, s, $\text{CH}_3$ ), 2.36(6H, s, $\text{CH}_3$ ); IR(KBr)(cm $^{-1}$ )= 3449, 3387, 3057, 2991, 1597, 1572, 1471, 1446, 1385, 1300, 1172, 1039, 997, 879, 754, 686
12	1-フロモ-3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルシフェニルスルホニウムフロマイト*	3,5-ジメチル-4-メトキシフェニルシフェニルスルホニウムフロマイト*	収率: 84%; m.p.: 174.2-175.2°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 7.86-7.41 (4H, m, Ph), 7.75-7.69 (6H, m, Ph), 7.50(2H, s, Ph), 3.81(3H, s, $\text{OCH}_3$ ), 2.35(6H, s, $\text{CH}_3$ ); IR(KBr)(cm $^{-1}$ )= 3474, 3406, 3047, 3005, 2982, 2918, 1574, 1475, 1446, 1402, 1313, 1275, 1230, 1169, 1111, 1072, 999, 893, 767, 752, 684
13	1-フロモ-4-フルオロヘンゼン	4-フルオロフェニルシフェニルスルホニウムフロマイト*	収率: 66%; m.p.: 222.0-223.2°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 8.11-8.07(2H, m, Ph), 7.88-7.86(4H, m, Ph), 7.79-7.69(6H, m, Ph), 7.44-7.39(2H, m, Ph); IR(KBr)(cm $^{-1}$ )= 3466, 3071, 3015, 2986, 1587, 1491, 1446, 1404, 1309, 1240, 1165, 1103, 1066, 995, 844, 815, 756, 686
14	1-フロモ-4-クロロヘンゼン	4-クロロフェニルシフェニルスルホニウムフロマイト*	収率: 66%; m.p.: 221.6-222.6°C; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ = 8.05-7.73(6H, m, Ph), 7.72-7.61(8H, m, Ph); IR(KBr)(cm $^{-1}$ )= 3478, 3069, 3003, 2953, 1570, 1475, 1446, 1400, 1313, 1282, 1184, 1091, 1068, 1008, 997, 933, 841, 815, 754, 684

【0085】

出証特2004-3051809

【表4】

実施例	アリールハライド	目的物	物性データ
15	1-フ'ロモ-4-ト リフルオロメチルヘ ンセ'ン	4-トリフルオロメチルフェ ニカル'フェニルスルホニウ ム フ'ロマイド	収率：72%；m.p.：221.6-222.6°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 8.18(2H, d, J=8.30Hz, Ph), 7.96-7.94(6H, m, Ph), 7.82-7.72(6H, m, Ph)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3439, 3026, 1604, 1477, 1446, 1402, 1325, 1176, 1134, 1060, 1010, 844, 752, 702, 684
16	1-フ'ロモ-ナフタ レン	1-ナフチルシ'フェニルス ルホニウム フ'ロマイド	収率：42%；m.p.：193.9-195.3°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 8.37(1H, d, J=8.06Hz, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ), 8.29(1H, d, J=8.30Hz, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ), 8.07(1H, d, J=7.81Hz, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ), 7.92-7.88(4H, m, Ph), 7.83-7.67(9H, m, Ph, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ), 7.48(1H, d, J=7.66Hz, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3460, 3391, 3049, 1618, 1593, 1504, 1475, 1446, 1367, 1346, 1323, 1290, 1265, 1165, 1070, 997, 943, 864, 806, 779, 763, 688, 661

【0086】

出証特2004-3051809

【表5】

実施例	スルホキド <sup>*</sup>	目的物	物性データ
17	ビス(4-メチルフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：90%；m.p.：207.8-208.9°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.78(2H, d, J=7.81Hz, Ph), 7.73-7.68(7H, m, Ph), 7.48(4H, d, J=8.55Hz, Ph), 2.45(6H, s, CH <sub>3</sub> )；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3617, 3065, 3003, 2955, 1589, 1491, 1443, 1402, 1315, 1290, 1186, 1124, 1068, 1014, 825, 806, 760, 688
18	ビス(4-メトキシフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-メトキシフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：94%；無色油状物； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.81(4H, d, J=8.79Hz, Ph), 7.72-7.69(5H, m, Ph), 7.20(4H, d, J=8.79Hz, Ph), 3.90(6H, s, OCH <sub>3</sub> )；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3400, 3086, 2976, 2841, 2575, 1589, 1495, 1445, 1416, 1311, 1271, 1180, 1126, 1076, 1018, 837, 798, 752, 686
19	ビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：91%；m.p.：245.6-245.9°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.86-7.82(6H, m, Ph), 7.76-7.71(7H, m, Ph), 1.35(9H, s, CH <sub>3</sub> )；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3067, 2964, 2872, 1587, 1493, 1471, 1446, 1400, 1363, 1269, 1203, 1117, 1072, 1009, 997, 850, 837, 767, 690
20	ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：39%；m.p.：283.9-284.8°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.87-7.85(6H, m, Ph), 7.81-7.04(7H, m, Ph)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3073, 3046, 2985, 1578, 1477, 1447, 1327, 1138, 1062, 995, 837, 769, 750, 684
21	ビス(4-フルオロフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-フルオロフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：72%；m.p.：241.6-242.1°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 8.13-8.09(4H, m, Ph), 7.89-7.86(2H, m, Ph), 7.79-7.70(3H, m, Ph), 7.46-7.41(4H, m, Ph)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3574, 3480, 3090, 3047, 3018, 2976, 1585, 1491, 1448, 1408, 1300, 1240, 1163, 1105, 1070, 1008, 848, 814, 756, 686
22	ビス(4-クロロフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：66%；m.p.：179.3-180.4°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 8.02-7.98(3H, m, Ph), 7.92-7.76(2H, m, Ph), 7.75-7.65(8H, m, Ph)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3069, 2984, 1570, 1475, 1446, 1394, 1309, 1157, 1039, 1064, 997, 829, 769, 746, 686

【0087】

【表6】

実施例	スルホキド <sup>*</sup>	目的物	物性データ
23	ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキド <sup>*</sup>	ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド <sup>*</sup>	収率：69%；m.p.：252.6-253.0°C； <sup>1</sup> H-NMR(400MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 7.80-7.70(3H, m, Ph), 7.64-7.62(6H, m, Ph), 7.13-7.10(4H, m, Ph), 3.30-3.29(2H, brd, OH)；IR(KBr)(cm <sup>-1</sup> )= 3061, 1595, 1579, 1496, 1441, 1342, 1288, 1224, 1109, 1072, 846, 744, 719, 679

【0088】

尚、実施例1～23について、副生成物の副生率を高速液体クロマトグラフィー〔波長  
出証特2004-3051809

: 237nm、流速 : 0.75ml/min、移動相 : 6 mMテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TP AH)含有水-アセトニトリル溶液(水/アセトニトリル=13/7)(pH7.0)、測定時間 : 30min]により測定した結果、副生成物の生成は見られなかった。

### 【0089】

比較例1及び実験例1~6. 本発明に係る活性化剤の当量関係

実施例1で使用したTMSCLの当量(5 equiv.)を下記の如き当量で使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、目的物である4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムプロマイドを得た。得られた目的物、トリフェニルスルホニウムプロマイド(副生物1)及びビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウムプロマイド(副生物2)の収率を表7に示す。

### 【0090】

【表7】

	Grignard試薬 / シ'フェニルスルホキシド (equiv.)	TMSCL/ シ'フェニルスルホキシド (equiv.)	目的物 (%)	副生物1 (%)	副生物2 (%)
比較例1	2.5	2.5	59	3	2
実験例1	2.5	3.0	72	2	1
実験例2	2.5	4.0	72	1	-
実験例3 (実施例1)	2.5	5.0	76	-	-
実験例4	2.5	6.0	68	-	-
実験例5	2.5	7.0	70	-	-
実験例6	2.5	7.5	70	-	-

### 【0091】

表5の結果から明らかなように、比較例1と実験例1~6の結果を比較すると、比較例1が副生物の生成が見られ且つ目的物の収率も低いのに対して、実施例1~6は高収率且つ副生成物の副生率が極めて少ないことがわかる。特に、実験例3~6では副生成物の生成は全く見られないことが分かる。

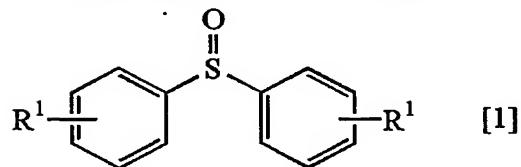
以上の結果から、本発明に係る活性化剤をジアリールスルホキシド1当量に対して、通常3~7.5当量、好ましくは4~7当量、より好ましくは4.5~6当量使用すると、副生成物の生成が抑制されることが分かる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 カチオン部の3つの芳香環のうち1つの芳香環のみが構造の異なるトリアリールスルホニウム塩（以下、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩と略記する。）を、副生成物を生ずることなく、効率よく高収率で製造し得る方法を提供すること。

【解決手段】 一般式 [1]



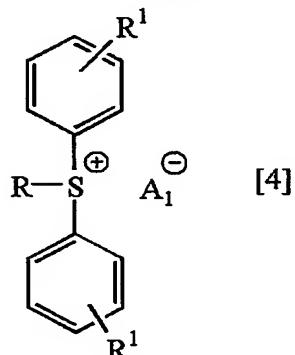
（式中、2つのR<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。）で示されるジアリールスルホキシドと一般式 [2]

RMgX [2]

（式中、Rは、ハロゲン原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、N-アルキルカルバモイル基及びカルバモイル基から選ばれる置換基を有してもよいアリール基を表し、当該置換基は上記一般式 [1] に於けるR<sup>1</sup>とは異なるものであり、Xはハロゲン原子を表す。）で示されるアリールグリニヤール試薬と、当該ジアリールスルホキシドに対して3～7.5当量の、酸素に対して親和性の高い活性化剤共存下に反応させた後、一般式 [3]

HA<sub>1</sub> [3]

（式中、A<sub>1</sub>は強酸残基を表す。）で示される強酸又はその塩を反応させることを特徴とする、一般式 [4]



（式中、R、R<sup>1</sup>及びA<sub>1</sub>は前記に同じ。）で示されるトリアリールスルホニウム塩の製造法。

【選択図】

なし。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-360774
受付番号	50301745490
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年10月22日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年10月21日
-------	-------------

特願 2003-360774

## 出願人履歴情報

識別番号 [000252300]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号  
氏 名 和光純薬工業株式会社